

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(11) **DE 3432214 A1**

(51) Int. Cl. 4:
A61K 7/13

DE 3432214 A1

BEST AVAILABLE COPY

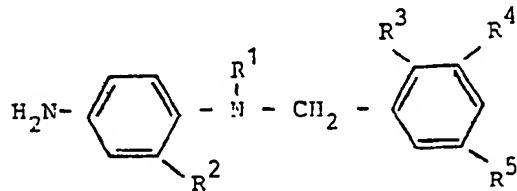
(21) Aktenzeichen: P 34 32 214.0
(22) Anmeldetag: 1. 9. 84
(43) Offenlegungstag: 13. 3. 86

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Rose, David, Dr., 4010 Hilden, DE; Lieske, Edgar,
4000 Düsseldorf, DE; Maak, Norbert, Dr., 4040
Neuss, DE

(54) Haarfärbemittel

N-Benzyl-p-phenylenediamin und Derivate der allgemeinen
Formel

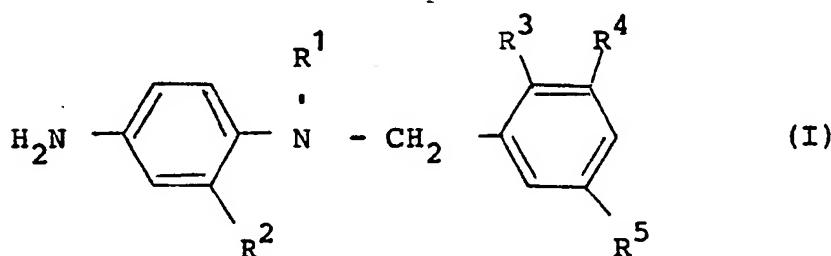


in der R¹ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R² Wasserstoff, Chlor oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R³ Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe und R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Chlor bedeuten, oder deren Salze eignen sich als Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte für Haarfärbemittel. Die Verbindungen ergeben allein oder zusammen mit bekannten Kupplern und/oder Entwicklerverbindungen brillante Haarfärbungen von hoher Echtheit, vornehmlich im Bereich blauer, roter und brauner Nuancen.

Patentansprüche

1. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte N-Benzyl-p-phenylenediamin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel I

5



10

in der R¹ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen,
 R² Wasserstoff, Chlor oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen,
 R³ Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe und R⁴ und R⁵ unabhängig
 voneinander Wasserstoff oder Chlor bedeuten, oder deren Salz und
 die in Oxidationsfärbemitteln üblichen Kuppler- und/oder Ent-
 wicklersubstanzen enthalten sind.

15

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten sind, in welchen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

20

- a: R¹ = H, R² = H, R³ = H, R⁴ = H, R⁵ = H
- b: R¹ = CH₃, R² = H, R³ = H, R⁴ = H, R⁵ = H
- c: R¹ = H, R² = Cl, R³ = H, R⁴ = H, R⁵ = H
- d: R¹ = H, R² = H, R³ = OH, R⁴ = Cl, R⁵ = Cl
- e: R¹ = H, R² = CH₃, R³ = OH, R⁴ = H, R⁵ = H

3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich direktziehende Haarfärbstoffe enthalten sind.
4. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß N-Benzyl-p-phenylenediamin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel I in einer Menge von 0,05 - 10 Millimol pro 100 g enthalten sind.
5

4000 Düsseldorf, den 29.8.1984
Henkelstraße 67

Patent anmeldung

D 7087

Haarfärbemittel

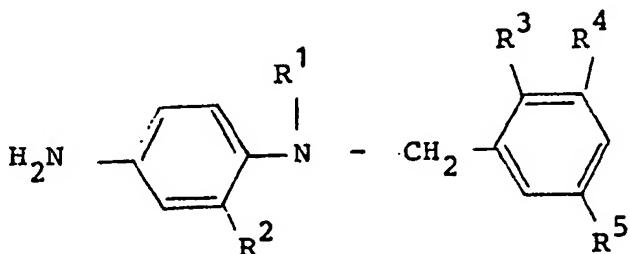
Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel auf der Basis von
5 Oxidationsfarbstoffen. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidations-
farbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidations-
farbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen und Kupplersub-
stanzen eingesetzt, die unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln
oder von Luftsauerstoff Farbstoffe ausbilden. Als kosmetische
10 Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte dienen Cremes,
Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zuberei-
tungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben,
die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkompo-
nenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponen-
ten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheits-
eigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen
werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren
in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten
20 Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, hetero-
cyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetra-
aminopyrimidine eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden
m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazo-
lone verwendet.

Gute Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben und sie sollen vor allem in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

5 p-Phenyldiamin und viele Derivate dieser Verbindung sind zwar als Oxidationsfarbstoffvorprodukte seit langem bekannt. Es ist aber auch bekannt, daß viele dieser Verbindungen toxikologisch und 10 dermatologisch bedenklich sind, da sie mutagene und/oder allergisierende Eigenschaften aufweisen. Es besteht daher ein hohes technisches Interesse an Oxidationsfarbstoffvorprodukten, die einerseits intensive Farben mit hohen Echtheitseigenschaften 15 ausbilden, andererseits aber in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht sicher sind.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte N-Benzyl-p-phenyldiamin oder dessen 20 Derivate der allgemeinen Formel



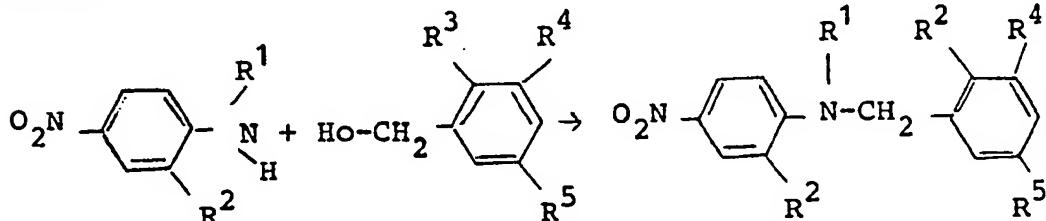
25 in der R¹ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen, R² Wasserstoff, Chlor- oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen, R³ Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe und R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Chlor bedeuten oder deren Salze und die in Oxidationsfärbemitteln üblichen Kuppler- und/oder Entwicklungsstoffe enthalten, die gestellten Anforderungen in hohem Maße

erfüllen und vor allem in bezug auf die toxikologischen und dermatologischen Eigenschaften unbedenklich und sicher sind. Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel liefern besonders intensive und brillante Haarfärbungen von hoher Licht- und Wärmeechtheit, vornehmlich im Bereich der blauen, roten und braunen Nuancen.

Besonders intensive und stabile Farbnuancen werden erhalten, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenylen diamine der Formel I die Substituenten in den Kombinationen E1, E2, E3, E4 oder E5 enthalten.

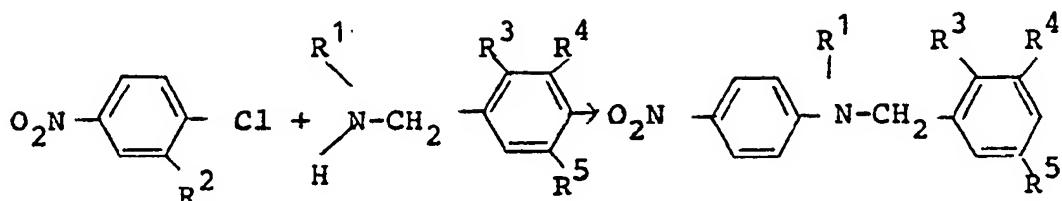
- 10 E 1: $R^1 = H$ $R^2 = H$ $R^3 = H$ $R^4 = H$ $R^5 = H$
 E 2: $R^1 = CH_3$ $R^2 = H$ $R^3 = H$ $R^4 = H$ $R^5 = H$
 E 3: $R^1 = H$ $R^2 = Cl$ $R^3 = H$ $R^4 = H$ $R^5 = H$
 E 4: $R^1 = H$ $R^2 = H$ $R^3 = OH$ $R^4 = Cl$ $R^5 = Cl$
 E 5: $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$ $R^3 = OH$ $R^4 = H$ $R^5 = H$

- 15 Das erfindungsgemäß als Oxidationshaarfarbstoffvorprodukt zu verwendende N-Benzyl-p-phenylen diamin (E1) ist eine literaturbekannte Verbindung (vgl. Annalen der Chemie, 263, 302). Die übrigen nach der allgemeinen Formel I entsprechenden Verbindungen sind nach literaturbekannten Syntheseverfahren zugänglich. Allgemein kann man, wenn R^3 , R^4 und R^5 Halogen oder eine Hydroxylgruppe bedeuten, ein entsprechend substituiertes p-Nitroanilin mit einem entsprechend substituiertem Benzylalkohol nach dem allgemeinen Reaktionsschema
- 20



- 25 oder, wenn R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff oder Alkylgruppen sind, ein entsprechend substituiertes p-Chlor-nitrobenzol mit einem

entsprechend substituierten Benzylamin nach dem allgemeinen Reaktionsschema



zum N-Benzyl-p-Nitroanilin umsetzen und dieses katalytisch zum 5 N-Benzyl-p-phenyldiamin hydrieren. Die Herstellung der in der Literatur nicht bekannten Derivate E 2 - E 5 wird in den Beispielen näher beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenyldiamine der allgemeinen Formel I sind Entwicklersubstanzen, d.h. sie vermögen unter Einwirkung von Oxidationsmitteln Farbstoffe auszubilden. In Gegenwart von Kupplersubstanzen werden jedoch besonders brillante und intensive Farben gebildet. Als Kupplersubstanzen eignen sich vor allem die m-Phenyldiamine, m-Aminophenole, Resorcine, Naphthol-1, 1,5- und 2,7-Dihydroxynaphthalin, Hydroxy- und Aminopyridine und Aminopyrazolone. Zur Modifikation der Farbnuance sind jedoch nicht nur die typischen, literaturbekannten Kupplerverbindungen geeignet, die selbst (ohne Entwickler) keine brauchbaren Färbungen anzubilden vermögen, sondern auch typische Entwicklersubstanzen, die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenyldiaminen zu neuen Nuancen kuppeln. Solche zur Modifikation der Haaranfärbung geeignete Verbindungen sind vor allem aromatische Amine, die in Ortho- oder Paraposition eine zweite, substituierte oder freie Aminogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Phenolethergruppe oder eine Thiophenolethergruppe tragen, Diaminopyridine, 4-Aminopyrazolone sowie 2.3.4.5-Tetraaminopyrimidin 10 und deren Derivate. Auch direktziehende Farbstoffe, z.B. Nitrophenyldiaminderivate, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole 15 eignen sich für die Anwendung. Zur Herstellung der in den Beispielen 20 beschriebenen Derivate E 2 - E 5 kann man z.B. das N-Benzyl-p-phenyldiamin mit einem Kuppler wie 2,6-Naphthoquinonemondimethylen umsetzen. Zur Herstellung des N-Benzyl-p-phenyldiamins 25 kann man z.B. N-Benzyl-p-nitroanilin mit Wasserstoffgas über einem Platin-Katalysator reduzieren.

können zur Herstellung natürlicher Haarfarbnuancen mit den Oxidationsfarbstoffvorprodukten kombiniert und in die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Entwicklerverbindungen und die Kupplerverbindungen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn einzelne Oxidationsfarbstoffvorprodukte im Überschuß zum Einsatz gelangen. Es ist auch nicht erforderlich, daß die N-Benzyl-p-Phenyldiamine oder die sonst vorhandenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte einheitliche Verbindungen sind. Vielmehr können auch Gemische dieser Verbindungen zum Einsatz gelangen.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsprodukten mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind zum Beispiel Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, zum Beispiel Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind zum Beispiel Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, zum Beispiel Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Ethylenoxidianlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolamide sowie

- Verdickungsmittel wie z.B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfümöl und haarpflegende Zusätze, wie z.B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothensäure und Cholesterin. Die 5 Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt. Die 10 Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt. Die erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenylen diamine können in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g eingesetzt werden.
- 15 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung, z.B. als Creme, Gel oder Shampoo, im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 8 - 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem 20 Bereich zwischen 15°C und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein 25 Färbeschampoo, verwendet wurde.

Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Färbungen haben eine hohe Brillanz sowie überlegene Wärme-, Licht-, Wasch- und Reibechtheitseigenschaften. Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch 30 hierauf zu beschränken.

Beispiele

Herstellungsbeispiele1-Benzyl-methylamino-4-aminobenzol (E 2)

1. Stufe: N-Benzyl-N-methyl-p-nitroanilin

- 5 Eine Mischung aus 7,9 g 1-Chlor-4-nitrobenzol (0,05 Mol) und 12,1 g Benzylmethylamin (0,1 Mol) wurde 6 Stunden unter Rühren auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde das Reaktionsgemisch in verdünnter Salzsäure aufgenommen und der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.
- 10 Es wurden 8,2 g eines gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 66°C erhalten.

2. Stufe: 1-Benzyl-methylamino-4-aminobenzol

Das Produkt der 1. Stufe wurde in ca. 200 ml Ethanol in Gegenwart von 0,5 g Palladium auf Aktivkohle (10 %ig) katalytisch hydriert.

- 15 Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Es wurde ein hellbraunes Öl erhalten und durch Infrarotspektrum identifiziert:

- 20 IR-Spektrum (Film): 1615, 1520, 1470, 1450, 1430, 1415, 1335, 1310, 1260, 1180, 1150, 1125, 1050, 820.

1-Benzylamino-2-chlor-4-aminobenzol-dihydrochlorid (E 3)

1. Stufe: 1-Benzylamino-2-chlor-4-nitrobenzol

Eine Mischung aus 9,6 g 3,4-Dichlor-nitrobenzol (0,05 Mol) und 16g Benzylamin (0,15 Mol) wurde 30 Minuten auf 110°C und anschließend 2

Stunden auf 150° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 10,8 g eines gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 95° C erhalten.

5 2. Stufe: 1-Benzylamino-2-chlor-4-aminobenzol-dihydrochlorid

2,6 g des Produktes der 1. Stufe wurden mit 11,3 g Sn Cl₂ · 2H₂O in 20 ml Ethanol 40 Minuten zum Sieden unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml Eiswasser zugesetzt und unter Röhren ein pH-Wert von ca. 8 eingestellt. Das Reaktionsgemisch 10 wurde dann 2 x mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen des Extraktes zur Trockene wurde der Rückstand mit ca. 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und erneut zur Trockene eingeengt. Es wurden 1,6 g des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 184° C (unter Zersetzung) erhalten.

15 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzyl)-amino-4-aminobenzoldihydrochlorid
(E 4)

1. Stufe: 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlor)-benzylamino-4-nitrobenzol

Eine Mischung aus 9,65 g 2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzylalkohol (0,05 Mol) und 6,9 g p-Nitroanilin (0,05 Mol) wurde 1 Stunde unter Röhren 20 auf 160° C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in verdünnter Natronlauge (45 ml 10 %ige Natronlauge in 300 ml Wasser) aufgenommen. Durch Einleiten von CO₂-Gas wurde das Produkt ausgefällt, dann abfiltriert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 8 g eines gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt 25 von 129 - 132° C erhalten.

2. Stufe: 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzyl)-amino-4-aminobenzol-dihydrochlorid

10 g des Produktes der 1. Stufe wurden in 400 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Raney-Nickel katalytisch hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach dem Einengen wurden 5 g des 1-(2-Hydroxy-3,5-dichlor)-benzylamino-4-aminobenzol-dihydrochlorid mit einem Schmelzpunkt ab 190°C (unter Zersetzung) erhalten.

5

Anwendungsbeispiele

10 Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C ₁₂₋₁₈	10 g
Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 EO-sulfat,	
Na-Salz, 28 %ig	25 g
Wasser	60 g
15 N-Benzyl-p-phenylenediaminderivat (E)	7,5 mMol
2. Oxidationsfarbstoffvorprodukt (M)	7,5 mMol
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0 g
konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
Wasser	ad 100 g

20

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

25

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauteten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 ° C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

5 Es wurden folgende N-Benzyl-p-phenylen diamine eingesetzt (Komponente E)

- E 1 : 1-Benzylamino-4-aminobenzol
- E 2 : 1-Benzyl-methyl-amino-4-aminobenzol
- 10 E 3 : 1-Benzylamino-2-chlor-4-aminobenzol-dihydrochlorid
- E 4 : 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzyl)-amino-4-aminobenzol-dihydrochlorid
- E 5 : 1-(2-Hydroxybenzyl)-amino-2-methyl-4-aminobenzol-dihydrochlorid

- 15 Als zweites Oxidationsfarbstoffvorprodukt (Komponente M) zur Modifikation der Haaranfärbung wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

- M 1 : Naphthol-1
- M 2 : 1.5-Dihydroxynaphthalin
- 20 M 3 : 2.7-Dihydroxynaphthalin
- M 4 : Resorcin
- M 5 : 2-Methylresorcin
- M 6 : 4-Chlorresorcin
- M 7 : Diresorcylsulfoxid

- 25 M 8 : m-Aminophenol
- M 9 : 5-Amino-2-methylphenol
- M 10: 2.4-Dichlor-3-aminophenol
- M 11: 2.4-Diaminophenol
- M 12: 3.4-Methylendioxyphenol

- 30 M 13: 3.4-Methylendioxylanilin
- M 14: 2.4-Diaminophenoxyethanol

- M 15: 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan
 M 16: 5-Chlor-2,3-pyridindiol
 M 17: 2-Amino-3-hydroxypyridin
 M 18: 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin
 5 M 19: 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
 M 20: 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-5
 M 21: p-Phenyldiamin
 M 22: 2,5-Diaminotoluol
 M 23: N-Methyl-p-phenyldiamin
 10 M 24: 1-(2-Hydroxypropyl)-amino-4-aminobenzol
 M 25: 1-Ethyl-1-(2-hydroxyethyl)-amino-4-aminobenzol
 M 26: 1,1-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-4-aminobenzol
 M 27: 2,5-Diaminoanisol
 M 28: p-Aminophenol
 15 M 29: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin

Die mit den genannten Oxidationsfärbemittelvorprodukten erhaltenen Haaranfärbungen sind der Tabelle I zu entnehmen:

Tabelle I

	Arwendungs- beispiel	Komponente E	Komponente M	erhaltener Farbton
20	A 1	E 1	M 1	schwarzblau
	A 2	E 1	M 2	schwarzblau
	A 3	E 1	M 4	graubraun
	A 4	E 1	M 5	dunkelrubin
25	A 5	E 1	M 7	dunkelrubin
	A 6	E 1	M 8	aubergine
	A 7	E 1	M 9	dunkelpurpur
	A 8	E 1	M 11	graubraun
	A 9	E 1	M 12	dunkelviolett
30	A 10	E 1	M 13	dunkelviolett
	A 11	E 1	M 14	schwarzblau

A 12	E 1	M 15	schwarzblau	
A 13	E 1	M 16	violettbraun	
A 14	E 1	M 17	dunkelpurpur	
A 15	E 1	M 18	schwarzblau	
5	A 16	E 1	M 19	violettbraun
	A 17	E 1	M 20	violettbraun

A 18	E 2	M 1	schwarzblau
A 19	E 2	M 4	dunkelviolett
A 20	E 2	M 9	dunkelviolett

10	A 21	E 3	M 2	grauviolett
	A 22	E 3	M 6	hellbraun
	A 23	E 3	M 9	rotbraun
	A 24	E 3	M 15	violett

15	A 25	E 4	M 6	olivbraun
	A 26	E 4	M 8	rotbraun
	A 27	E 4	M 9	violettbraun
	A 28	E 4	M 10	dunkelviolett
	A 29	E 4	M 21	aubergine
	A 30	E 4	M 22	dunkelbraun
20	A 31	E 4	M 25	braun
	A 32	E 4	M 26	schokoladenbraun
	A 33	E 4	M 28	dunkelbraun

25	A 34	E 5	M 1	dunkelblau
	A 35	E 5	M 3	olivbraun
	A 36	E 5	M 4	teakholzfarbig
	A 37	E 5	M 9	dunkelpurpur
	A 38	E 5	M 10	blauviolett
	A 39	E 5	M 15	schwarzblau
	A 40	E 5	M 22	dunkelbraun
30	A 41	E 5	M 23	dunkelviolett
	A 42	E 5	M 24	graubraun

A 43

E 5

M 27

rußbraun

A 44

E 5

M 29

dunkelbraun

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.